

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



09/9141

PGT/JP00/00714

日 本 国 特 許 庁

09.02.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 31 MARS 2000

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年11月24日

Ekv

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第332577号

出 願 人  
Applicant(s):

日本電気硝子株式会社

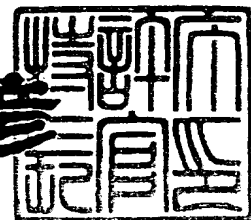
# PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3016265

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P159

【提出日】 平成11年11月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 6/00

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社  
社内

【氏名】 俣野 高宏

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社  
社内

【氏名】 坂本 明彦

【特許出願人】

【識別番号】 000232243

【氏名又は名称】 日本電気硝子株式会社

【代表者】 森 哲次

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 47022号

【出願日】 平成11年 2月24日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 52780号

【出願日】 平成11年 3月 1日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 52793号

【出願日】 平成11年 3月 1日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010559

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 温度補償用部材及びそれを用いた光通信デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末の群から選択された 1 種又は 2 種以上を焼成することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有することを特徴とする温度補償用部材。

【請求項 2】 結晶粉末が、珪酸塩、リン酸塩、チタン酸塩及び La、Nd、V、Ta の酸化物の群から選択された 1 種又は 2 種以上の粉末であることを特徴とする請求項 1 記載の温度補償用部材。

【請求項 3】 結晶粉末が、固相法によって作製された  $\beta$ -ユークリプタイト結晶の粉末であることを特徴とする請求項 1 記載の温度補償用部材。

【請求項 4】 粉末の平均粒径が、 $50 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載の温度補償用部材。

【請求項 5】 熱膨張係数が、 $-40 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度範囲において、 $-10 \sim -120 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の温度補償用部材。

【請求項 6】 結晶粉末と、結晶析出性ガラス粉末及び／又は部分結晶化ガラス粉末とを混合し、焼成することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有することを特徴とする請求項 1 記載の温度補償用部材。

【請求項 7】 結晶粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末の群から選択された 1 種又は 2 種以上の粉末と、非晶質ガラス粉末、ゾルーゲル法により作製したガラス粉末、ソル、ゲルの群から選択された 1 種又は 2 種以上の添加剤とを混合し、焼成することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有することを特徴とする温度補償用部材。

【請求項 8】 結晶粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末の

群から選択された 1 種又は 2 種以上を焼成することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有する温度補償用部材を用いてなることを特徴とする光通信デバイス。

【請求項 9】 結晶粉末と、結晶析出性ガラス粉末及び／又は部分結晶化ガラス粉末とを混合し、焼成することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有する温度補償用部材を用いてなることを特徴とする請求項 8 記載の光通信デバイス。

【請求項 10】 結晶粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末の群から選択された 1 種又は 2 種以上の粉末と、非晶質ガラス粉末、ゾルーゲル法により作製したガラス粉末、ゾル、ゲルの群から選択された 1 種又は 2 種以上の添加剤とを混合し、焼成することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有する温度補償用部材を用いてなることを特徴とする光通信デバイス。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【産業上の利用分野】

本発明は、負の熱膨張係数を有する温度補償用部材と、それを用いた光通信デバイスに関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

光通信技術の進歩に伴い、光ファイバを用いたネットワークが急速に整備されつつある。ネットワークの中では、複数の波長の光を一括して伝送する波長多重技術が用いられるようになり、波長フィルタやカプラ、導波路等が重要なデバイスになりつつある。

##### 【0003】

この種のデバイスの中には、温度によって特性が変化し、屋外での使用に支障を来すものがあるため、このようなデバイスの特性を温度変化によらずに一定に保つ技術、いわゆる温度補償技術が必要とされている。

##### 【0004】

温度補償を必要とする光通信デバイスの代表的なものとして、ファイバブラッググレーティング（以下、FBGという）がある。FBGは、光ファイバのコア内に格子状に屈折率変化を持たせた部分、いわゆるグレーティングを形成したデバイスであり、下記の数 1 の式に示した関係に従って、特定の波長の光を反射する特徴を有している。このため、波長の異なる光信号が 1 本の光ファイバを介して多重伝送される波長分割多重伝送方式の光通信システムにおける重要な光デバイスとして注目を浴びている。

【0 0 0 5】

【数 1】

$$\lambda = 2 n \Lambda$$

【0 0 0 6】

ここで、 $\lambda$  は反射波長、 $n$  はコアの実効屈折率、 $\Lambda$  は格子状に屈折率に変化を設けた部分の格子間隔を表す。

【0 0 0 7】

しかしながら、このような FBG は、その周囲温度が変化すると反射波長が変動するという問題がある。反射波長の温度依存性は数 1 の式を温度  $T$  で微分して得られる下記の数 2 の式で示される。

【0 0 0 8】

【数 2】

$$\begin{aligned} \partial \lambda / \partial T &= 2 \{ (\partial n / \partial T) \Lambda + n (\partial \Lambda / \partial T) \} \\ &= 2 \Lambda \{ (\partial n / \partial T) + n (\partial \Lambda / \partial T) / \Lambda \} \end{aligned}$$

【0 0 0 9】

この数 2 の式の右辺第 2 項の  $(\partial \Lambda / \partial T) / \Lambda$  は光ファイバの熱膨張係数に相当し、その値はおよそ  $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  である。一方、右辺第 1 項は光ファイバのコア部分の屈折率の温度依存性であり、その値はおよそ  $7.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  である。



6/℃である。つまり、反射波長の温度依存性はコア部分の屈折率変化と熱膨張による格子間隔の変化の双方に依存するが、大部分は屈折率の温度変化に起因していることが分かる。

#### 【0 0 1 0】

このような反射波長の変動を防止するための手段として、温度変化に応じた張力をFBGに印加し格子間隔を変化させることによって、屈折率変化に起因する成分を相殺する方法が知られている。

#### 【0 0 1 1】

この方法の具体例としては、例えば熱膨張係数の小さい合金や石英ガラス等の材料と熱膨張係数の大きなアルミニウム等の金属とを組み合わせた温度補償用部材にFBGを固定する方法が提案されている。すなわち、図2に示すように、熱膨張係数の小さいインバー（商標）棒10の両端にそれぞれ熱膨張係数の比較的大きなアルミニウム製ブラケット11a、11bを取り付け、これらのアルミニウム製ブラケット11a、11bに、留め金12a、12bを用いて光ファイバ13を所定の張力で引っ張った状態で固定するようにしている。この時、光ファイバ13のグレーティング部分13aが2つの留め金12a、12bの間にくるようにする。

#### 【0 0 1 2】

この状態で周囲温度が上昇すると、アルミニウム製ブラケット11a、11bが伸張し、2つの留め金12a、12b間の距離が短縮するため、光ファイバ13のグレーティング部分13aに印加されている張力が減少する。一方、周囲温度が低下するとアルミニウム製ブラケット11a、11bが収縮し、2つの留め金12a、12b間の距離が増加するため、光ファイバ13のグレーティング部分13aに印加されている張力が増加する。この様に、温度変化によってFBGにかかる張力を変化させることによってグレーティング部の格子間隔を調節することができ、これによって反射中心波長の温度依存性を相殺することができる。

#### 【0 0 1 3】

しかしながら、このような温度補償装置は、機構的に複雑になり、その取り扱いが難しいという問題がある。

【 0 0 1 4 】

そこで上記の問題を解消する方法として、W O 9 7 / 2 8 4 8 0 には、図 3 に示すように、予め板状に成形した原ガラス体を熱処理することによって結晶化し、負の熱膨張係数を有するガラスセラミック基板 1 4 に、F B G 1 5 を固定することによって F B G 1 5 の張力をコントロールする方法が示されている。尚、図 3 中、1 6 はグレーティング部分、1 7 は接着固定部、1 8 は錘を示している。

【 0 0 1 5 】

【発明が解決しようとする課題】

W O 9 7 / 2 8 4 8 0 に開示の方法は、単一部材で温度補償が行えるため、機構的に簡単であり、取り扱いが容易であるという利点はあるが、使用するガラスセラミックの失透性が強いため、得られる形状としては、板状のような単純な形状に限定され、複雑な形状の部材は製造できないという問題がある。

【 0 0 1 6 】

また、上記以外にも、特開平 1 0 - 9 6 8 2 7 号公報には、Z r - タングステン酸塩系、または H f - タングステン酸塩系からなる負の熱膨張係数を有する温度補償用部材が開示されているが、これらの原料は非常に高価であり、工業製品としての実用化は困難である。しかもこの温度補償用部材は、熱膨張係数が負の方向に大きくなり過ぎるため、F B G の反射中心波長の温度依存性を良好に相殺することが困難となる。さらに、この温度補償用部材は、 $Al_2O_3$  等の正の熱膨張係数を有する材料を添加することによって熱膨張係数を正の方向に調整することもできるが、このような  $Al_2O_3$  等の材料を添加すると、使用する各材料の膨張差が大きいに起因して強度が低下するため、工業製品としての実用化は困難である。

【 0 0 1 7 】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、負の熱膨張係数を有し、複雑な形状でも成形可能であり、安価に製造可能な温度補償用部材と、それを用いた光通信デバイスを提供することを目的とする。

【 0 0 1 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成すべく種々の実験を行った結果、多数の粉末粒子を焼結させ、その焼結体の内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含有させることによって、負の熱膨張係数を有し、複雑な形状に成形可能な温度補償用部材を安価に製造することができることを見だし、本発明を提案するに至った。

【0019】

すなわち本発明の温度補償用部材は、結晶粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末の群から選択された1種又は2種以上を焼成することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有することを特徴とする。

【0020】

また本発明の温度補償用部材の他の形態は、結晶粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末の群から選択された1種又は2種以上の粉末と、非晶質ガラス粉末、ソルーゲル法により作製したガラス粉末、ソル、ゲルの群から選択された1種又は2種以上の添加剤とを混合し、焼成することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有することを特徴とする。

【0021】

本発明の光通信デバイスは、結晶粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末の群から選択された1種又は2種以上を焼成することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有する温度補償用部材を用いてなることを特徴とする。

【0022】

また本発明の光通信デバイスの他の形態は、結晶粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末の群から選択された1種又は2種以上の粉末と、非晶質ガラス粉末、ソルーゲル法により作製したガラス粉末、ソル、ゲルの群から選択された1種又は2種以上の添加剤とを混合し、焼成することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有する温度補償用部材を用いてなることを特徴とする。

【0023】

## 【発明の実施の形態】

本発明の温度補償用部材は、結晶粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末の群から選択された 1 種又は 2 種以上の粉末を多数集積させてから、焼結させることによって作製されるため、複雑な形状であっても、プレス成形、キャスト成形、押し出し成形等の方法によって容易に、低コストで成形することが可能である。

## 【0024】

すなわち前記した WO 9 7 / 2 8 4 8 0 のように、ガラス原料を溶融し、所望の形状に成形した後、熱処理することによって結晶化させることで負の熱膨張係数を有する結晶化ガラスを得る方法では、ガラス融液の失透性がきわめて強く複雑な形状に成形することは不可能である。つまり、得られる結晶化ガラスが温度補償に十分な負の熱膨張係数を有するためには、その結晶化度が 1 0 0 % に近く、かつ析出結晶の組成が純粋な結晶のそれに近いことが必要であるため、原ガラスの組成は必然的に結晶組成に極めて類似したものにならざるを得ない。そのような原ガラス融液は極めて失透性が強く、ノズルからの射出、キャスト、ロールアウト、冷却等の一連の成形プロセスのあらゆる場面で粗大結晶が析出し、ガラス中に大きな膨張差が発生しやすい。その結果、成形時や加工時に表面クラックが生じやすくなるため、複雑な形状の製品は勿論、工業的歩留まりでの生産はほとんど不可能に近い。

## 【0025】

これに対して、結晶粉末を使用する場合には、そもそもガラスを溶融する必要がなく、既存の方法で製造された結晶粉末を焼結させるだけで製造でき、また結晶析出性ガラス粉末や部分結晶化ガラス粉末を使用する場合には、一旦ガラスや結晶化ガラスを粉末にしてから所望の形状に焼結させるため、溶融ガラスの失透を配慮する必要がなく、複雑な形状の製品を量産することが可能となる。つまり結晶析出性ガラス粉末や部分結晶化ガラス粉末は、成形工程で粗大結晶が析出しても、粉碎工程で微粒子状となり、均質化されるため、生産性を低下させるといった問題は起きない。

## 【0026】

また本発明の温度補償用部材は、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含んでなるため、焼結過程で成長した結晶粒子の冷却中に結晶粒界に多数のマイクロクラックが発生し、全体として負の熱膨張係数、具体的には、 $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、 $-10 \sim -120 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $-30 \sim -90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）の熱膨張係数が得られる。そのため、これをF B Gの温度補償用部材として用いると、温度変化に応じた張力をF B Gに印加し、格子間隔を変化させることによって、屈折率変化に起因する成分を相殺することが可能となる。

## 【0027】

本発明では、異方性の熱膨張係数を有する各結晶粒子が、熱処理中にそれぞれの結晶軸方向の熱膨張係数に従って様々な方向に膨張又は収縮し、各結晶粒子が互いに再配列されて充填密度が高くなり、各粒子同士の接触面積が増加する。このことは熱処理中に結晶粒子が互いに融着しあって表面エネルギーを最小にしようとする傾向を促進させ、その結果、高い強度、具体的には、 $10\text{MPa}$ 以上の曲げ強度を有するセラミック部材が得られるようになる。また本発明においては粉末粒子同士の接触面積を大きくするため、粉末の粒径は $50\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

## 【0028】

尚、熱膨張係数に異方性を示す結晶とは、少なくとも一つの結晶軸方向の熱膨張係数が負であり、他の軸方向には正であるような結晶のことを指す。本発明における結晶粉末としては、 $\beta$ -ユークリプタイトに代表される珪酸塩、 $\text{PbTiO}_3$ 等のチタン酸塩又は $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ 等のリン酸塩等及び $\text{La}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ta}$ 等の酸化物の粉末が使用可能であるが、その中でも、特に $\beta$ -ユークリプタイト結晶粉末は、熱膨張係数の異方性が大きいため適しており、さらに原料粉末を混合して焼成するいわゆる固相法によって作製された $\beta$ -ユークリプタイト結晶粉末は、原料を一旦溶融する溶融法によって作製されたものに比べ、低温で合成でき粉碎も容易であるため安価に製造できるという利点を有する。

## 【0029】

また本発明においては、結晶粉末と、結晶析出性ガラス粉末及び／又は部分結

晶化ガラス粉末とを混合してから焼結させると、焼結体の曲げ強度をより向上させることができるため好ましい。これらの混合割合は、結晶粉末を30～99体積%と、結晶析出性ガラス粉末及び／又は部分結晶化ガラス粉末を1～70体積%が適当である。

#### 【0030】

さらに本発明においては、結晶粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末の群から選択された1種又は2種以上の粉末と、非晶質ガラス粉末、ソルゲル法により作製したガラス粉末、ソル及びゲルの1種又は2種以上の添加剤とを混合してから焼結させると、焼成温度が低下し、作業性の向上とコストダウンを図ることができる。これらの混合割合は、結晶粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末の1種又は2種以上を50～99.9体積%と、添加剤の1種又は2種以上を0.1～50体積%が適当である。

#### 【0031】

因みに結晶析出性ガラス粉末とは、熱処理することによって内部に結晶を析出する性質を有するガラス粉末のことであり、また部分結晶化ガラス粉末とは、ガラス中に結晶を析出した結晶化ガラス粉末のことである。さらに本発明においては、上記の結晶粉末とは異なる他の種類の結晶粉末（例えば $Al_2O_3$ 粉末）を混合すると、熱膨張係数や強度あるいは化学的性質の調整がより容易になるといった効果が得られる。

#### 【0032】

本発明の温度補償用部材は、上記したようにプレス成形法、キャスト成形法、押し出し成形法等により、複雑な形状の焼結体を容易に作製することが可能であり、例えば焼結体の所定箇所に光学デバイスを配設するための溝や貫通孔を容易に形成することができ、このことは光通信デバイスを作製する上で大きな利点となる。

#### 【0033】

例えばFBGの光ファイバは、温度補償用部材に接着剤を用いて接着固定されるが、温度補償用部材の所定箇所に光学デバイスを配設するための溝や貫通孔が形成されていると、接着加工の際、組み立ての自動化が容易になるため、製造コ

ストが安価になる。尚、溝や貫通孔は、1ヶ所に限定されず、複数箇所に形成しても良い。

【0034】

また一般にFBG等のファイバ状の光学デバイスを温度補償用部材に固定するにあたっては、温度補償用部材が固定時の長さより収縮する際に光学デバイスがたわまないよう、予め光学デバイスに張力を付与することが必要であるが、上記の溝や貫通孔の直径を光学デバイスの直径に近づけることにより、使用する接着剤の量を少なくし、薄い接着剤層での固定が可能となる。接着剤層が薄くなれば、接着剤と光学デバイス、温度補償用部材との間の熱膨張差による応力が低減されるため、溝や貫通孔の全長に亘って接着固定することが可能となり、温度補償用部材が固定時の長さより収縮する場合でも光学デバイスがたわむことがなく、予め張力を付与する必要がなくなり、より簡便な工程で温度補償機能付き光学デバイスを製造することができる。特に温度補償用部材に精密な貫通孔を形成し、その中に光学デバイスが挿入される場合には、温度補償用部材が光学デバイスの位置決め部品としての機能を併せ持つことにもなり、温度補償機能付きデバイスを光ファイバや他のデバイスと接続する際に、それ自身が接続部品としても機能することになる。

【0035】

本発明の温度補償用部材に光学デバイスを接着する際に使用する接着剤としては、低融点ガラスフリットやエポキシ樹脂が適しているが、特に長期安定性に優れ、低温で接着できるという理由から、アルカリ珪酸塩水溶液（特にケイ酸ナトリウム水溶液、ケイ酸カリウム水溶液）と無機粉末（特に $\beta$ -スポジューメン、 $\beta$ -スポジューメン固溶体、 $\beta$ -ユークリプタイト又は $\beta$ -石英固溶体を析出した $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラス粉末）からなる接着剤が好適である。

【0036】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例に基づいて詳細に説明する。

【0037】

（実施例1）

まず  $\beta$ -ユークリプタイトの結晶を粉砕することによって、平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以下の結晶粉末を得た。その後、この結晶粉末を金型に入れ  $20\text{MPa}$  の圧力でプレス成形することによって、図 1 に示すような、幅  $4\text{mm}$ 、厚み  $3\text{mm}$ 、長さ  $40\text{mm}$  の角柱形状で、長手方向の上面中央に亘って、幅  $1\text{mm}$ 、深さ  $1\text{mm}$  の溝 19a が形成された成形体（圧粉体）19 を作製した。

【0038】

次いで、この成形体 19 を空气中で  $1300^\circ\text{C}$ 、2 時間の条件で焼成し、焼結後室温に冷却させることによって、結晶粒界に多数のマイクロクラックが形成された  $\beta$ -ユークリプタイトから成るセラミック焼結体を作製した。

【0039】

（実施例 2）

$\text{PbO} \cdot 0.9\text{CaO} \cdot 1(\text{FeO} \cdot 0.5\text{NbO} \cdot 0.5)0.5\text{TiO} \cdot 0.5\text{O}_3$  の結晶を粉砕し、平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以下の結晶粉末を得た。その後、この結晶粉末を実施例 1 と同様にプレス成形してから、その成形体を空气中で  $1320^\circ\text{C}$ 、10 時間の条件で焼成し、焼結させることによって、結晶粒界に多数のマイクロクラックが形成された  $\text{PbO} \cdot 0.9\text{CaO} \cdot 1(\text{FeO} \cdot 0.5\text{NbO} \cdot 0.5)0.5\text{TiO} \cdot 0.5\text{O}_3$  から成るセラミック焼結体を作製した。

【0040】

（実施例 3）

まず  $\beta$ -ユークリプタイトの結晶を粉砕することによって、平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以下の結晶粉末を得た。次いでこの粉末と同じ平均粒径を有し、主成分が  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  からなり、加熱によってコーディエライトを析出するガラスの粉末を体積で 35% 混合したのち、実施例 1 と同様にプレス成形してから、その成形体を空气中で  $1300^\circ\text{C}$ 、10 時間の条件で焼成し、焼結させることによって結晶粒界に多数のマイクロクラックが形成された  $\beta$ -ユークリプタイト固溶体を含む焼結体を作製した。

【0041】

（実施例 4）

まず  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$  の結晶を粉砕することによって、平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$



以下の結晶粉末を得た。次いでこの粉末と同じ平均粒径を有し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を10%混合した後、水を加えてスラリー状に混練した後、所定の形状を有する石膏型に流し込んで乾燥脱型した後、空气中で $1350^\circ\text{C}$ 、5時間の条件で焼成し、焼結させることによって、実施例1と同様の形状を有し、結晶粒界に多数のマイクロクラックが形成された $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ を含む焼結体を作製した。

## 【0042】

## (実施例5)

まず $\beta$ -ユークリプタイトの結晶を粉砕することによって、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の結晶粉末を得た。次いでこの粉末と同じ平均粒径を有し、主成分が $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ からなり、加熱によって $\beta$ -石英固溶体または $\beta$ -スポジューメン固溶体を析出するガラスの粉末を体積で35%混合したのち、実施例4と同様にキャスト成形してから、その成形体を空气中で $1300^\circ\text{C}$ 、2時間の条件で焼成し、焼結させることによって、結晶粒界に多数のマイクロクラックが形成された $\beta$ -ユークリプタイト固溶体の結晶を含む焼結体を作製した。

## 【0043】

## (実施例6)

まず $\beta$ -ユークリプタイトの結晶を粉砕することによって、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の結晶粉末を得た。次いでこの粉末と同じ平均粒径を有する $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ 結晶を体積で30%混合した後、実施例1と同様にプレス成形してから、その成形体を空气中で $1300^\circ\text{C}$ 、5時間の条件で焼成し、焼結させることによって、 $\beta$ -ユークリプタイト結晶と $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ 結晶とを含み、結晶粒界に多数のマイクロクラックが形成された焼結体を作製した。

## 【0044】

## (実施例7)

まず重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  46%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  41%、 $\text{Li}_2\text{O}$  9%、 $\text{TiO}_2$  1%、 $\text{ZrO}_2$  3%の組成となるようにガラス原料を調合した後、白金坩堝内で $1550^\circ\text{C}$ で6時間溶融し、次いでこれを水砕した後、ボールミルで粉砕し、分級して平均粒径が $10\mu\text{m}$ の結晶析出性ガラス粉末を得た。

## 【0045】

次に、この結晶析出性ガラス粉末を実施例 1 と同様にプレス成形し、得られた成形体を 1350℃、10 時間の条件で加熱してから、降温速度 200℃/時間の条件で冷却することによってセラミック焼結体を作製した。

【0046】

(実施例 8)

まず実施例 7 と同様の組成を有するガラスの水砕物を 900℃、1 時間の条件で加熱した後、降温速度 200℃/時間の条件で冷却することによって、内部に  $\beta$ -石英固溶体結晶を析出し、結晶化度が約 80% の部分結晶化ガラスを得た。

【0047】

次に、この部分結晶化ガラスをボールミルで粉砕し、分級することによって平均粒径が 10  $\mu$ m の部分結晶化ガラス粉末とした後、この粉末を実施例 1 と同様にプレス成形し、得られた成形体を 1350℃、10 時間の条件で加熱してから、降温速度 200℃/時間の条件で冷却することによってセラミック焼結体を作製した。

【0048】

(実施例 9)

$\beta$ -ユークリプタイトの結晶を粉砕し、平均粒径が 10  $\mu$ m の結晶粉末を作製すると共に、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  63%、 $\text{Na}_2\text{O}$  6%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  6%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  20%、 $\text{K}_2\text{O}$  2%、 $\text{BaO}$  3% の組成を有する非晶質ガラス粉末（平均粒径 10  $\mu$ m）を作製した。その後、上記の結晶粉末 85 体積%と、非晶質ガラス粉末 15 体積%体積を混合し、これらを金型に入れ、20 MPa の圧力でプレス成形することによって、実施例 1 と同様の成形体を作製した。

【0049】

次いで、この成形体を空気中で、1000℃、1 時間の条件で焼成し、焼結させることによって、内部に  $\beta$ -ユークリプタイト結晶を含み、結晶相中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0050】

(実施例 10)

$\text{PbO} \cdot 0.9 \text{CaO} \cdot 1 (\text{FeO} \cdot 0.5 \text{NbO} \cdot 0.5) 0.5 \text{TiO} \cdot 0.5 \text{O}_3$  の結晶

を粉砕することによって、平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  の結晶粉末を作製すると共に、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  22%、 $\text{Li}_2\text{O}$  5%、 $\text{K}_2\text{O}$  2%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2%、 $\text{MgO}$  1%、 $\text{ZnO}$  3% の組成を有し、加熱することによって内部に  $\beta$ -石英固溶体結晶を析出する性質の結晶析出性ガラス粉末（平均粒径  $10\ \mu\text{m}$ ）を作製した。

【0051】

その後、上記の結晶粉末 85 体積%と、結晶析出性ガラス粉末 15 体積%を混合し、これらを金型に入れ、20MPa の圧力でプレス成形することによって実施例 1 と同様の成形体を作製した。

【0052】

次いでこの成形体を空気中で、 $1200^\circ\text{C}$ 、3 時間の条件で焼成し、焼結させることによって、内部に  $\text{PbO} \cdot 0.9\text{CaO} \cdot 1(\text{FeO} \cdot 0.5\text{NbO} \cdot 0.5)\text{TiO} \cdot 0.5\text{O}_3$  の結晶と  $\beta$ -ユークリプタイト結晶を含み、結晶相中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0053】

（実施例 11）

平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  の  $\beta$ -石英固溶体粉末を準備すると共に、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  67%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  23%、 $\text{Li}_2\text{O}$  5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  1.4%、 $\text{ZrO}_2$  2.3%、 $\text{SnO}_2$  1.3% の組成を有し、加熱することによって  $\beta$ -石英固溶体結晶を析出する性質の結晶析出性ガラス粉末（平均粒径  $10\ \mu\text{m}$ ）を作製した。

【0054】

その後、上記の結晶粉末 60 体積%と、結晶析出性ガラス粉末 40 体積%を混合し、これらを金型に入れ、20MPa の圧力でプレス成形することによって実施例 1 と同様の成形体を作製した。

【0055】

次いで、この成形体を空気中で、 $1200^\circ\text{C}$ 、5 時間の条件で焼成し、焼結させることによって、内部に  $\beta$ -石英固溶体結晶相中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0056】

(実施例 12)

実施例 1 と同様の  $\beta$ -ユークリプタイト結晶粉末 80 体積%と、ゾルゲル法で作製した  $\text{SiO}_2$  ガラス粉末 (平均粒径  $5\ \mu\text{m}$ ) 20 体積%を混合してから、水を加えて粘土状にした後、押し出し成形によって、外径 3 mm、内径 0.3 mm のチューブ状成形体を作製した。

【0057】

次いで、この成形体を空气中で、 $1200^\circ\text{C}$ 、12 時間の条件で焼成し、焼結させることによって、内部に多数の  $\beta$ -ユークリプタイト結晶を含み、結晶中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0058】

(実施例 13)

実施例 1 と同様の  $\beta$ -ユークリプタイト結晶粉末 60 重量%と、濃度 10% の  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  溶液 40 重量%を混合し、 $120^\circ\text{C}$  の温度で乾燥させた後、金型に入れ、20 MPa の圧力でプレス成形することによって実施例 1 と同様の成形体を作製した。

【0059】

次いで、この成形体を空气中で、 $900^\circ\text{C}$ 、5 時間の条件で焼成し、焼結させることによって、内部に  $\beta$ -ユークリプタイトおよびアルミナの結晶を含み、結晶相中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0060】

(実施例 14)

平均粒径が  $15\ \mu\text{m}$  の  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$  結晶粉末 80 体積%と、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  6%、 $\text{Li}_2\text{O}$  1%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  20%、 $\text{BaO}$  3%、 $\text{F}$  0.5%、 $\text{Na}_2\text{O}$  2.5%、 $\text{K}_2\text{O}$  2% からなる非晶質ガラス粉末 (平均粒径  $10\ \mu\text{m}$ ) 20 体積%を混合し、これらを金型に入れ、20 MPa の圧力でプレス成形することによって実施例 1 と同様の成形体を作製した。

【0061】

次いで、この成形体を空气中で、 $1100^\circ\text{C}$ 、2 時間の条件で焼成し、焼結さ

せることによって、内部に  $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$  結晶を含み、結晶中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0062】

(実施例 15)

平均粒径が  $5\mu\text{m}$  の  $\text{SnO}_2$  粉末 50 体積%と、 $\beta$ -ユークリプタイト結晶を 80 体積%析出した部分結晶化ガラス粉末 50 体積%を混合し、これらを金型に入れ、20MPa の圧力でプレス成形することによって実施例 1 と同様の成形体を作製した。

【0063】

次いで、この成形体を空気中で、 $1300^\circ\text{C}$ 、10 時間の条件で焼成し、焼結させることによって、内部に  $\text{SnO}_2$  および  $\beta$ -ユークリプタイトの結晶を含み、結晶中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0064】

(実施例 16)

実施例 1 と同様の  $\beta$ -ユークリプタイト結晶粉末 55 体積%と、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  65%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  22%、 $\text{Li}_2\text{O}$  5%、 $\text{K}_2\text{O}$  2%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2%、 $\text{MgO}$  1%、 $\text{ZnO}$  3% の組成を有し、加熱することによって内部に  $\beta$ -石英固溶体結晶を析出する性質の結晶析出性ガラス粉末（平均粒径  $10\mu\text{m}$ ）を 45 体積%を混合し、これらを金型に入れ、20MPa の圧力でプレス成形することによって実施例 1 と同様の成形体を作製した。

【0065】

次いで、この成形体を空気中で、 $1250^\circ\text{C}$ 、5 時間の条件で焼成し、焼結させることによって、内部に  $\beta$ -ユークリプタイト結晶を含み、結晶相中に多数のマイクロクラックが形成されたセラミック焼結体を作製した。

【0066】

(比較例 1)

$\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  のモル比が 1:1:2 であるようなガラス融液を金型に鋳込んで冷却し、実施例 1 と同様の形状に成形した後、 $1300^\circ\text{C}$  で 15

時間焼成することによって結晶相中に多数のマイクロクラックを含む $\beta$ -ユークリタイトから成る結晶化ガラスを得た。

【0067】

(比較例 2)

平均粒径が $10\mu\text{m}$ の $\text{SnO}_2$ 粉末 60 体積%と、主成分が $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ からなり、加熱によって $\beta$ -石英固溶体または $\beta$ -スポジウム固溶体を析出し、平均粒径が $10\mu\text{m}$ のガラス粉末 40 体積%を混合し、これらを金型に入れ、 $20\text{MPa}$ の圧力することによって実施例 1 と同様の形状にプレス成形した後、この成形体を空气中で $1400^\circ\text{C}$ 、15 時間の条件で焼成し、焼結させることによって、セラミック焼結体を作製した。この焼結体は、内部に $\text{SnO}_2$ の結晶を含んでいたが、結晶相中にマイクロクラックは形成されていなかった。

【0068】

(比較例 3)

平均粒径が $5\mu\text{m}$ の $\text{SnO}_2$ 粉末を実施例 1 と同様の形状にプレス成形した後、空气中で $1400^\circ\text{C}$ 、15 時間の条件で焼成し、焼結させることによってセラミック焼結体を作製した。この焼結体は、内部に $\text{SnO}_2$ 結晶を含んでいたが、結晶中にマイクロクラックは形成されていなかった。

【0069】

こうして作製した実施例と比較例のセラミック焼結体について、熱膨張係数と曲げ強度を測定し、その結果を表 1 に示した。

【0070】

【表 1】

	熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	曲げ強度 (MPa)	成形性
実施例 1	- 8 0	1 5	良
実施例 2	- 4 5	2 0	良
実施例 3	- 6 6	3 0	良
実施例 4	- 5 1	2 5	良
実施例 5	- 7 8	3 0	良
実施例 6	- 6 0	2 5	良
実施例 7	- 6 9	2 8	良
実施例 8	- 6 9	2 8	良
実施例 9	- 7 2	4 5	良
実施例 1 0	- 5 5	3 0	良
実施例 1 1	- 4 5	2 0	良
実施例 1 2	- 8 5	3 5	良
実施例 1 3	- 8 0	2 0	良
実施例 1 4	- 4 0	4 0	良
実施例 1 5	- 3 0	2 0	良
実施例 1 6	- 8 0	2 0	良
比較例 1	- 8 0	2 0	不良
比較例 2	+ 3 0	2 5	良
比較例 3	+ 4 0	2 0	良

## 【0 0 7 1】

表から明らかなように、実施例の各セラミック焼結体は、 $-30 \sim -85 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の負の熱膨張係数を有し、曲げ強度が15MPa以上と高く、しかも所望形状の溝が形成されており、特にFBGに使用する温度補償用部材として適していた。

## 【0 0 7 2】

一方、比較例1の結晶化ガラスは、成形時に著しい失透を生じて粗大結晶が析出し、表面に多数のクラックが発生した。また比較例2、3のセラミック焼結体は、熱膨張係数が正であるため、温度補償用部材としては使用できないものであった。

## 【0 0 7 3】

尚、表中の熱膨張係数は、ディラトメーターによって $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度

範囲における熱膨張係数を測定したものであり、曲げ強度は、各セラミック焼結体を 3 mm×4 mm×3.5 mm の板状に成形加工し、JIS R1601 に準拠して三点加重曲げ試験法によって測定したものである。また成形性は、図 1 に示す成形体を精度良く作製できた場合は良、成形体の表面にクラックが発生して精度良く作製できなかった場合は不良とした。さらに結晶相の同定は、X線回折によって調べ、また走査型電子顕微鏡を用いてマイクロクラックの有無を観察した。

【0074】

【発明の効果】

以上のように本発明の温度補償用部材は、負の熱膨張係数を有し、複雑な形状の部材であっても容易に、しかも低コストで成形することが可能であり、FBG を始めとして、カプラ、導波路等の光通信デバイスの温度補償用部材として適している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の温度補償用部材となるセラミック焼結体を示す斜視図である。

【図 2】

従来の FBG の反射波長の温度変化に対する変動を防止する装置を示す正面図である。

【図 3】

表面に FBG を固定した負の熱膨張係数を有するガラスセラミック基板を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 10 インバー棒
- 11a、11b アルミニウム製ブラケット
- 12a、12b 留め金
- 13、15 光ファイバ
- 13a、16 グレーティング部
- 14 負の熱膨張係数を有するガラスセラミック基板



1 7 接着固定部

1 8 錘

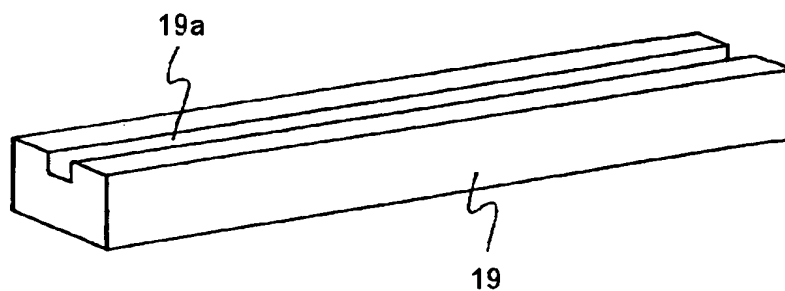
1 9 成形体

1 9 a 溝

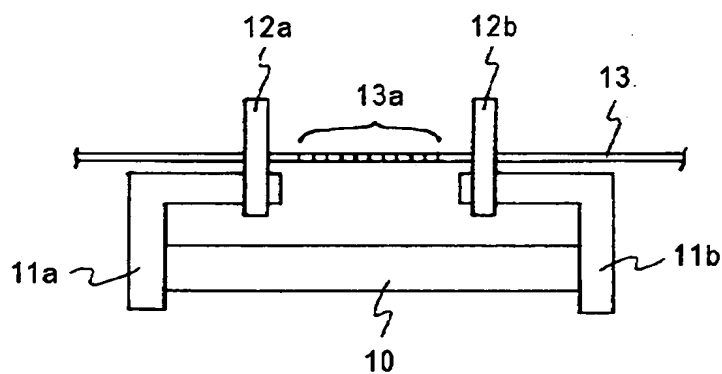
【書類名】

図面

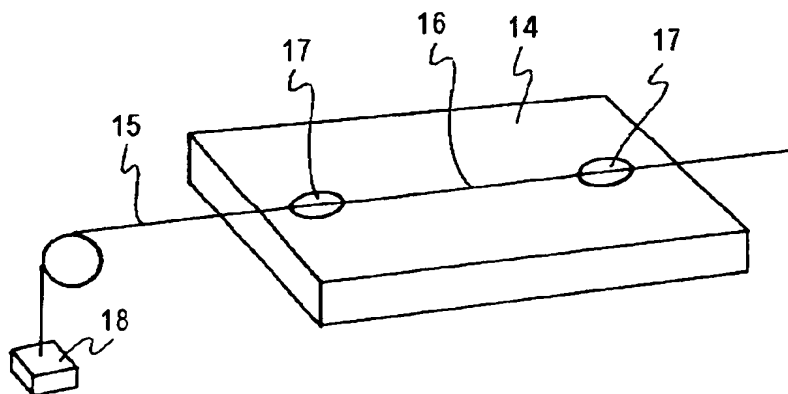
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 負の熱膨張係数を有し、複雑な形状でも成形可能であり、安価に製造可能な温度補償用部材と、それを用いた光通信デバイスを提供することを目的とする。

【構成】 本発明の温度補償用部材は、結晶粉末、結晶析出性ガラス粉末、部分結晶化ガラス粉末の群から選択された 1 種又は 2 種以上を焼成することによって得られる焼結体からなり、内部に熱膨張係数に異方性を示す結晶を含み、負の熱膨張係数を有することを特徴とする。

【選択図】 なし

特平 11-332577

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000232243]

1. 変更年月日

1990年 8月18日

[変更理由]

新規登録

住 所

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

氏 名

日本電気硝子株式会社